

W2105-01

## POST PROCESSING OF PHOTOSENSITIVE RESIN PRINTING PLATE

Patent number: JP6282082  
Publication date: 1994-10-07  
Inventor: KANETAKA SHINYA; NISHIHARA SEIKI; TANAKA SHINICHI  
Applicant: TOYO BOSEKI  
Classification:  
- international: B41N3/00; G03F7/00; G03F7/40; B41N3/00; G03F7/00; G03F7/40; (IPC1-7): G03F7/40; B41N3/00; G03F7/00  
- european:  
Application number: JP19930071992 19930330  
Priority number(s): JP19930071992 19930330

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP6282082

PURPOSE: To prevent defective printing durability by exposing and developing an original printing plate including a photosensitive resin composition contg. org. acid salts, a cover film, etc., and bringing the obtained resin printing plate into contact with org. and/or inorg. acids. CONSTITUTION: An original printing plate including a substrate, a photosensitive resin composition layer contg. org. acid salts and a cover film is exposed and developed to form a photosensitive resin plating plate, and the printing plate is brought into contact with org. and/or inorg. acids. The composition layer contains the unit of an org. acid salt in the polymer or monomer constituting the composition, a functional group such as  $(CO_2)_nM< n+>$  (M is groups I to III elements, amines and ammonium) is exemplified as the org. acid salts. Consequently, water developability and ink resistance are maintained, the printing durability is improved, and the damage of the relief surface of the printing plate, i.e., defective printing durability, caused after a fixed number of prints are formed is eliminated.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-282082

(43)公開日 平成6年(1994)10月7日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/40	5 2 1	7124-2H		
B 4 1 N 3/00		7124-2H		
G 0 3 F 7/00	5 0 2	7124-2H		

審査請求 未請求 請求項の数1 ○L (全5頁)

(21)出願番号	特願平5-71992	(71)出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22)出願日	平成5年(1993)3月30日	(72)発明者	金高 慎也 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72)発明者	西原 誠喜 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72)発明者	田中 新一 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】感光性樹脂印刷版の後処理方法

## (57)【要約】

【目的】水現像性および耐インキ性を維持しつつ、耐  
刷性の向上した感光性樹脂版を得ること。

【構成】少なくとも支持体、有機酸の塩を含有する感  
光性樹脂組成物層およびカバーフィルムを含む印刷原版  
を露光、現像を行なうことによって感光性樹脂印刷版を  
作製した後、該印刷版に有機および/または無機酸を接  
触させることを特徴とする感光性樹脂印刷版の後処理方  
法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも支持体、有機酸の塩を含有する感光性樹脂組成物層およびカバーフィルムを含む印刷原版を露光、現像を行なうことによって感光性樹脂印刷版を作製した後、該印刷版に有機および／または無機酸を接触させることを特徴とする感光性樹脂印刷版の後処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、感光性樹脂印刷版、特に水現像フレキソ印刷版を作製後、該版を酸に接触させることにより、その耐刷性を飛躍的に向上させるという感光性樹脂印刷版の後処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、感光性樹脂印刷版の耐水化あるいは耐刷性を向上させるために種々の方法が提案され、例えば後処理方法としては、水酸基を含有する高分子化合物を使用する感光性樹脂版をアセタール化して耐水化する方法(特公昭52-23281号公報)、露光、現像後のスルホン酸ナトリウム基及び／またはスルホン酸カリウム基を有するポリアミドを含有する感光性樹脂を塗布したスクリーン印刷版を二価以上のカチオンを含む溶液で処理することにより容易に感光性樹脂層の膨潤を押さえる方法(特開昭52-143104号公報)、樹脂を用いる印刷用版材にプラズマを当てて改質処理を行い、耐刷力を向上させ、使用インキの自由度を増加させる方法(特公昭57-6107号公報)等がある。また耐水性あるいは耐刷性に関する後処理方法以外として、イソブレンのような共役ジエン系モノマーセグメントを主鎖中にもつ可溶性ポリマー、フマル酸エステルまたはマレイン酸エステルのようなエチレン性不飽和単量体、及び光重合開始剤から形成された感光性樹脂組成物を露光、現像、乾燥の工程の後、200～300nmの波長範囲の光を殺菌灯、低圧水銀灯を用いて照射する方法(特開昭55-13583号公報)がある。

【0003】また、露光後の感光性樹脂組成物の表面粘着性を除去する方法としては、キノン系化合物やベンゾフェノンのような活性カルボニル基をもつ水素引き抜き剤のエタノール溶液に浸漬処理する方法(特開昭53-143669)がある。さらに未製版の印刷版に対する後処理方法に関しては、炭素-炭素不飽和結合を有する物質を含有するフレキソ印刷版の表面をアルキルハイポハライド、N,N-ジハロスルホン酸アミド基含有化合物等の活性ハロゲン含有化合物で処理することにより、未製版の感光性フレキソ印刷版の表面粘着性を無くして、解像度の向上を図る方法(特開昭61-262742号公報)がある。

【0004】ところで本発明者らは、組成物全重量に対する親水性高分子の量を少量加えることで水現像性と耐インキ性の両方を満足する水現像フレキソ印刷版を本発明以前に開発している。ところが現実には水現像性付与と

耐インキ性との両立はかなり難しく、このフレキソ印刷版を用いて多量部数の印刷を行なったところ、ある部数印刷した後の印刷物にかすれ等が見られ、レリーフの表面を観察すると、レリーフ表面に欠けや摩耗などの損傷がみられた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、感光性樹脂印刷版、特に水現像フレキソ印刷版の印刷時における前記従来の欠点、即ち一定部数印刷した時に起こる印刷版のレリーフ表面の損傷、つまり耐刷性不良を解消することを課題とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、上記課題である耐刷性を向上すべく鋭意、努力、検討、研究した結果、遂に本発明を完成するに至った。即ち本発明は、少なくとも支持体、有機酸の塩を含有する感光性樹脂組成物層およびカバーフィルムを含む印刷原版を露光、現像を行なうことによって感光性樹脂印刷版を作製した後、該印刷版に有機および／または無機酸を接触させることを特徴とする感光性樹脂印刷版の後処理方法である。

【0007】本発明における感光性樹脂組成物層とは、均一系の樹脂であっても多相系の樹脂であってもよいが、いずれの場合も構成しているポリマーあるいは単量体の少なくとも一種類のポリマーあるいは単量体一分子中に少なくとも一個の有機酸の塩のユニットを含んでいくことが必要である。有機酸の塩とは、 $-(CO_2^-)_nM^{n+}$ 、 $-(-SO_3^-)_nM^{n+}$ 、 $-(PO_3H_2^{(1-)})_nM^{(1-)}M^+$ (Mは周期律表第I、II、III族元素、アミン、アンモニウムを示す)等の官能基である。また特に効果的な有機酸の塩のユニットとしては $-CO_2M$ (Mは周期律表第I、II、II族元素、アミン、アンモニウムを示す)であり、前記周期律表第I、II、III族元素としては、ナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属、ホウ素、アルミニウムなどが挙げられる。

【0008】均一系の樹脂および多層系の樹脂としては以下の(A)成分を含むものである。(A)成分とは、親水性ポリマーであり、これは水、または水を主成分として、アルカリ性水溶液、酸性水溶液、有機溶剤、または界面活性剤等を含む現像液に可溶あるいは膨潤(分散)するポリマーを意味し、 $-CO_2M$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3H_2^{(1-)}$ (Mは周期律表第I、II、III族元素、アミン、アンモニウムを示す) $-NH_2$ 、 $-OH$ 等の親水基を有し、かつ線状で架橋の無いポリマーである。このような親水性ポリマーの例として、ポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロースなどの汎用樹脂の他に(メタ)アクリル酸とジエン化合物を共重合させたジエン系ゴム、無水マレイン酸で変性した液状ポリブタジエン、また特に効果的な骨格としては $-CO_2M$ (Mは周期律表第I、II、III族

元素、アミン、アンモニウムを示す)を50~50,000当量/ $10^6\text{ g}$ 有するポリマーであり、前記周期律表第I、II、III族元素としては、ナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属、ホウ素、アルミニウムなどが挙げられる。なお本発明において $\text{CO}_2\text{M}$ 基が50当量/ $10^6\text{ g}$ 未満では水に対する親和性が劣り中性水で現像することが難しく、一方50,000当量/ $10^6\text{ g}$ を超えると、耐インキ性が劣るので好ましくない。

【0009】親水性ポリマーとして具体的には $\text{CO}_2\text{M}$ 基含有ポリウレタン、 $\text{CO}_2\text{M}$ 含有ポリウレアポリウレタン、 $\text{CO}_2\text{M}$ 基含有ポリエステル、 $\text{CO}_2\text{M}$ 基含有エポキシ化合物、 $\text{CO}_2\text{M}$ 基含有ポリアミド酸、 $\text{CO}_2\text{M}$ 基含有アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、 $\text{CO}_2\text{M}$ 基含有ステレン-ブタジエンコポリマー、 $\text{CO}_2\text{M}$ 基含有ブタジエン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、メチルセルロース(MC)、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、及び該当化合物誘導体等が使用できるが、これらに限定されるものではない。なお前記親水性ポリマーに含有されるためにカルボキシル基の少なくとも一部を中和するために使用される化合物としては、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等アルカリ金属の水酸化物、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸アルカリ金属塩、カリウム-ブロキサイド、ナトリウムメトキサイド等のアルカリ金属のアルコキサイド、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の多価金属の水酸化物、アルミニウムイソプロボキサイドを始めとする多価金属アルコキサイド、トリエチルアミン等の第3級アミン、ジエチルアミン、ジ- $\alpha$ -プロピルアミン等の第2級アミン、 $\alpha$ -プロピルアミン第1級アミン、モルホリン等の環状アミン、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等アミノ基含有(メタ)アクリレート、炭酸アンモニウム塩等を挙げることができる。これらは、単独あるいは複数組み合わせて使用してもよい。なお本発明において親水性成分として前記親水性ポリマー以外に例えば、水酸基、アミノ基、スルホン酸基等の親水基および/あるいはポリオキシアルキレン鎖を有するポリマーなどを併用してもよい。

【0010】本発明において、(A)成分からなる均一系の感光性樹脂、あるいは(A)成分を含む多相系感光樹脂からなる印刷版中の感光性樹脂の単位重量(グラム)に対して $10^{-6}\text{ mol/g}$ ~ $1\text{ mol/g}$ の酸を接触させることができ。具体的には、感光性樹脂の単位重量(グラム)に対し、 $1\text{ ml}$ ~ $10^6\text{ ml}$ の容積を有する容器中に $10^{-6}\text{ mol/L}$ ~ $10^6\text{ mol/L}$ の酸の有機溶剤溶液を満たし、この中にリーフ作製後の印刷版を1分~ $10^4$ 分浸す。そして要件

の下限をはずれる場合には、一定時間以内に期待する効果を得ることができないという欠点を生じ、本発明の目的とする効果が得られなくなる。また、逆に要件の上限をはずれる場合には、組成物自体が分解あるいは劣化を引き起こしてしまうという欠点を生じ、本発明の目的とする効果が得られなくなる。また本発明を簡便に行なうために有機溶剤の溶液にして用いることは特に好ましい。酸として具体的には、プロトン性の酸であり、弗化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素などのハロゲン化水素、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、オルトリン酸、メタリン酸、ポリリン酸、炭酸、次亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、過ヨウ素酸、過マンガン酸、重クロム酸等のオキソ酸あるいはそれらの誘導体等が挙げられる。またプロトン性の有機酸としては、蟻酸、酢酸あるいはプロピオン酸等の一価のカルボン酸を含む酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸等の二価のカルボン酸を含む酸、あるいはこれらの誘導体である三価あるいは四価のカルボン酸を含む酸等が挙げられる。プロトン性の有機酸としては、直鎖状であっても分岐状であってもよく、また骨格が飽和結合のみでつながったものでも不飽和結合を含んでいるものでもよい。またこれらの有機酸は少なくとも炭素を1個以上含んでいればかかる分子量のものでもよい。またフェノールおよびフェノール誘導体あるいはシリカゲルのような水酸基を有する酸でもよい。

【0011】また酸を有機溶剤の溶液として用いる場合に好ましい有機溶剤としては、メタノール、エタノール、 $n$ -ブロパノール、iso-ブロパノール、 $\alpha$ -ブタノール、iso-ブタノール、sec-ブタノール、 $t$ -ブタノール等のアルコール類あるいはその誘導体であり、エチレングリコール、グリセリンおよびその誘導体のように多価のアルコールでもよい。またジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素およびクロロベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族化合物、酢酸エチル等のエステル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられる。なお本発明において前記酸と接触させる時期としては、露光、現像後であればいつでもよく、後露光、乾燥、その他の処理と前後してもよい。

## 【0012】

【作用】本発明方法を採用するとにより、耐刷性が飛躍的に向上する理由としては、露光、現像して得られた印刷版を酸と接触させることにより、感光層中の親水性部分が疎水化して、耐インキ性等を向上させるためと思われる。

50 【0013】

【実施例】以下参考例および実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 参考例1

ポリテトラメチレンクリコール17部、2,2-ジヒドロキシメチルプロピオン酸36部、ヒドロキシエチルメタアクリル酸15部、テトラヒドロフラン180部、ヘキサメチレンジイソシアナート69部を重合缶に仕込み、これに予めアクリロニトリル・ブタジエン共重合物の両末端カルボキシル化合物の2-アミノエチルビペラジンとの縮合物107部をテトラヒドロフラン154部に室温で溶解した溶液を常温窒素雰囲気下で室温で投入し攪拌する。引き続いて温度を65°Cに昇温し、10時間攪拌して、ポリマー溶液を得た。これに水酸化リチウム0.6部、水酸化カルシウム7.3部を加えて、40°C以下で10時間攪拌して塩化して親水性ポリマーaを得た。

#### 【0014】参考例2

ポリテトラメチレンクリコール17部、2,2-ジヒドロキシメチルプロピオン酸36部、ヒドロキシエチルメタアクリル酸15部、テトラヒドロフラン180部、ヘキサメチレンジイソシアナート69部を重合缶に仕込み、これに予めアクリロニトリル・ブタジエン共重合物の両末端カルボキシル化合物の2-アミノエチルビペラジンとの縮合物107部をテトラヒドロフラン154部に室温で溶解した溶液を常温窒素雰囲気下で室温で投入し攪拌する。引き続いて温度を65°Cに昇温し、10時間攪拌して、ポリマー溶液を得た。これに水酸化ナトリウム1部、酢酸マグネシウム14部を加えて、40°C以下で10時間攪拌して塩化し、親水性ポリマーbを得た。

#### 【0015】参考例3

ポリテトラメチレンクリコール17部、2,2-ジヒドロキシメチルプロピオン酸36部、ヒドロキシエチルメタアクリル酸15部、テトラヒドロフラン180部、ヘキサメチレンジイソシアナート69部を重合缶に仕込み、これに予めアクリロニトリル・ブタジエン共重合物の両末端カルボキシル化合物の2-アミノエチルビペラジンとの縮合物107部をテトラヒドロフラン154部に室温で溶解した溶液を常温窒素雰囲気下で室温で投入し攪拌する。引き続いて温度を65°Cに昇温し、10時間攪拌して、ポリマー溶液を得た。これに水酸化リチウム0.6部、酢酸マグネシウム14部を加えて、40°C以下で10時間攪拌して塩化し、親水性ポリマーcを得た。

#### 【0016】参考例4

ポリテトラメチレンクリコール17部、2,2-ジヒドロキシメチルプロピオン酸36部、ヒドロキシエチルメタアクリル酸15部、テトラヒドロフラン180部、ヘキサメチレンジイソシアナート69部を重合缶に仕込み、これに予めアクリロニトリル・ブタジエン共重合物の両末端カルボキシル化合物の2-アミノエチルビペラジンとの縮合物107部をテトラヒドロフラン154部に室温で溶解した溶液を

常温窒素雰囲気下で室温で投入し攪拌する。引き続いて温度を65°Cに昇温し、10時間攪拌して、ポリマー溶液を得た。これに水酸化カリウム1.4部、酢酸カルシウム15部を加えて、40°C以下で10時間攪拌して塩化し、親水性ポリマーdを得た。

#### 【0017】参考例5

参考例1から4において得られた有機酸塩を有する親水性ポリマーa～dをそれぞれ5部、塩素化ポリエチレン20部、ステレンブタジエンゴム5部、ブタジエンオリゴアクリレート14部、ベンジルメチルケタール0.5部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.25部、水、メチルエチルケトンおよびテトラヒドロフランの混合溶媒55部をそれぞれ混合して、感光性樹脂組成物A～Dを得た。

#### 【0018】実施例1

参考例5に従って得られた感光性樹脂Cに、あるバターンを持ったネガを置き、製版機(A&V社製)を用いて露光するものを現像機を用いて現像した後、乾燥することによって得られたレリーフを0.12mol/Lの塩酸メタノール溶液100mlに4時間浸した後、減圧乾燥機にて乾燥させた。このレリーフを用いて印刷を行なったところ、150万部印刷したところでも印刷物に文字のかすれ等はみられなかった。この際にレリーフの表面を観察するとレリーフ表面に欠けや摩耗が見られなかった。

#### 【0019】実施例2、3

参考例5に従って得られた感光性樹脂AおよびBに、あるバターンを持ったネガを置き、製版機(A&V社製)を用いて露光するものを現像機を用いて現像した後、乾燥することによって得られたレリーフをそれぞれ0.06mol/Lの硫酸エタノール溶液100mlに4時間浸した後、減圧乾燥機にて乾燥させた。このレリーフを用いて印刷を行なったところ、いずれも150万部印刷したところでも印刷物に文字のかすれ等はみられなかった。この際にレリーフの表面を観察するとレリーフ表面に欠けや摩耗が見られなかった。

#### 【0020】実施例4

参考例5に従って得られた感光性樹脂Dに、あるバターンを持ったネガを置き、製版機(A&V社製)を用いて露光するものを現像機を用いて現像した後、乾燥することによって得られたレリーフを0.5mol/Lの酢酸メタノール溶液100mlに4時間浸した後、減圧乾燥機にて乾燥させた。このレリーフを用いて印刷を行なったところ、150万部印刷したところでも印刷物に文字のかすれ等はみられなかった。この際にレリーフの表面を観察するとレリーフ表面に欠けや摩耗が見られなかった。

#### 【0021】比較例1

参考例5に従って得られた感光性樹脂Cに、あるバターンを持ったネガを置き、製版機(A&V社製)を用いて露光するものを現像機を用いて現像した後、乾燥することによって得られたレリーフを酸による後処理を全くしないで、そのままを用いて印刷を行なったところ30万部

7

印刷終了時に印刷物に文字のかすれがみられた。この際にレリーフの表面を観察するとレリーフ表面に欠けや摩耗が見られた。

【0022】

【発明の効果】以上かかる構成よりなる本発明方法は複

8

雑な装置や工程を必要とせず、ただ酸に接触させるだけであり、本発明方法を採用することにより、水現像性および耐インキ性を維持しつつ、耐刷性を約5倍以上も向上させることができるので、産業界に寄与すること大である。